

JP04214709

ANSWER 1 OF 2 CAPLUS:

ACCESSION NUMBER: 1993:60295 CAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 118:60295
TITLE: Radiation-resistant ethylene-propylene copolymers
and
their compositions
INVENTOR(S): Asanuma, Tadashi
PATENT ASSIGNEE(S): Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
-----	----	-----	-----	-----
JP 04214709	A2	19920805	JP 1990-402119	19901214
JP 3092949	B2	20000925		

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1990-402119 19901214

AB The title copolymers, when based on a polymer chain of 6 monomers, have the continuous C₃H₆ racemic diad and triad ratio (R) ≥0.5. The copolymers are useful for radiation-sterilizable food and drug packaging materials (no data). Thus, the isopropyl(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirconium dichloride/Me aluminoxane-catalyzed polymn. of C₃H₆ and C₂H₄ prepd. a copolymer having R 0.9, and intrinsic viscosity (in Tetralin at 135°) 1.30, and 1,2,4-trichlorobenzene-solvent derived polydispersity 2.2; and showing good γ-ray radiation resistance, vs. poor for a com. isotactic copolymer having R 0.05 and polydispersity 5.8.

ANSWER 2 OF 2 WPIX:

ACCESSION NUMBER: 1992-311092 [38] WPIX
DOC. NO. CPI: C1992-138144
TITLE: Radioactive ray resistant ethylene -propylene copolymer
-
produced in presence of transition metal cpds. and aluminoxane(s) for good physical properties.
DERWENT CLASS: A17
PATENT ASSIGNEE(S): (MITK) MITSUI TOATSU CHEM INC
COUNTRY COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG
-----	----	-----	-----	-----	-----
JP 04214709	A	19920805	(199238)*		4
JP 3092949	B2	20000925	(200051)		3

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
-----	----	-----	-----

JP 04214709	A	JP 1990-402119	19901214
JP 3092949	B2	JP 1990-402119	19901214

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
JP 3092949	B2 Previous Publ.	JP 04214709

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1990-402119 19901214

AN 1992-311092 [38] WPIX

AB JP 04214709 A UPAB: 19931006

The propylene-ethylene copolymer has two or three propylene-continuous racemic ratio in 6 monomer units of a polymer chain of at least 0.5.

Pref. copolymer has a limiting viscosity determined at 135 deg.C in tetralin soln. of at least 0.10 and contains 0.01-50 mole % of ethylene. The copolymer is produced in the presence of transition metal cpds. and aluminoxanes at -100 to 100 deg.C under ordinary pressure to 50 kg/cm2. Pref. the compsns. contain P or amine type antioxidants. The copolymer

has

a ratio of wt. average mol. wt/number average mol.wt. (Mw/Mn) being 1.5-

5n

(1.5-4). The compsns. may contain isotactic polypropylene (IPP), IPP-

other

olefin copolymers, ethylene-at least 3 C alpha-olefin copolymers.

ADVANTAGE - The copolymer and its compsns. (claimed) have good radioactive ray-resistance and physical properties in good balance.

0/0

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 210/16	M J M	9053-4 J		
4/642	M F G	9053-4 J		
C 0 8 L 23/16	L C Y	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平2-402119	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号
(22) 出願日	平成 2 年(1990)12月14日	(72) 発明者	浅沼 正 大阪府高石市高砂 1 丁目 6 番地三井東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 耐放射線ポリプロピレンおよびそれを用いた組成物

(57) 【要約】

【構成】(1) プロピレンとエチレンの共重合体であって、ポリマー鎖中の 6 個のモノマー単位を見た時、2 個あるいは 3 個のプロピレンの連続のラセミ分率が少なくとも 0.5 以上である耐放射線ポリプロピレン。(2) プロピレンとエチレンの共重合体であって、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度が 0.10 以上で、エチレン含量が 0.01~50 モル%、ポリマー鎖中の 6 個のモノマー単位を見た時、2 個あるいは 3 個のプロピレンの連続のラセミ分率が少なくとも 0.5 以上であるポリプロピレンからなる耐放射線ポリプロピレン樹脂組成物。

【効果】この共重合体は従来知られていない新規な立体構造を有するものであり、耐放射線性に極めて優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレンとエチレンの共重合体であって、ポリマー鎖中の6個のモノマー単位を見た時、2個あるいは3個のプロピレンの連続のラセミ分率が少なくとも0.5以上である耐放射線ポリプロピレン。

【請求項2】 プロピレンとエチレンの共重合体であって、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度が0.10以上で、エチレン含量が0.01～50モル%、ポリマー鎖中の6個のモノマー単位を見た時、2個あるいは3個のプロピレンの連続のラセミ分率が少なくとも0.5以上であるポリプロピレンからなる耐放射線ポリプロピレン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は放射線を照射した時に分子量の低下、物性の劣化が起こりにくいポリプロピレンおよびそれを含有する樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレンは安価でしかも物性のバランスが比較的良好であることから食品用、医療用に用いられている。これらの用途では滅菌することが必要であり、そのために放射線を照射することが行われる。放射線による滅菌は簡便であるがポリマーの分子量が低下し物性が低下する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 滅菌の必要な用途が延びてきており、放射線の照射に対して物性の低下が比較的生じにくい物性バランスに優れたポリプロピレンの開発が望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記問題を解決して耐放射線に優れ、物性バランスに優れたポリプロピレンについて鋭意探索し本発明を完成した。

【0005】 即ち本発明は、プロピレンとエチレンの共重合体であって、ポリマー鎖中の6個のモノマー単位を見た時、2個あるいは3個のプロピレンの連続のラセミ分率が少なくとも0.5以上である耐放射線ポリプロピレンである。本発明はまた該共重合体を含む組成物であって、プロピレンとエチレンの共重合体であって、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度が0.10以上で、エチレン含量が0.01～50モル%、ポリマー鎖中の6個のモノマー単位を見た時、2個あるいは3個のプロピレンの連続のラセミ分率が少なくとも0.5以上であるポリプロピレンからなる耐放射線ポリプロピレン樹脂組成物である。

【0006】 本発明の重合体あるいは、組成物についてその製造方法を説明することで詳細に示す。

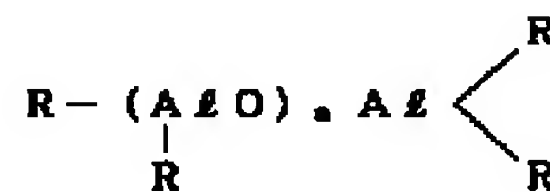
【0007】 本発明の共重合体を製造するに好適な触媒としては、プロピレンの単独重合を行った時、得られる重合体が高度にシンジオタクチック構造であって、しか

もエチレンとの共重合性が良好であるようなものが挙げられる。具体的にはJ. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256に示されているような、高度にシンジオタクチックなポリプロピレンを製造するに用いる触媒が例示できるが、異なる構造の触媒であっても、プロピレンの単独重合をおこなったとき得られるポリプロピレンのシンジオタクチックペンタッド分率が0.7以上のポリプロピレンを製造することができるようのものであれば利用でき、異なる2つの互いに結合した遷移金属化合物からなる触媒が利用できる。

【0008】 非対称な配位子を有する遷移金属化合物としては上記文献に記載されたイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ハフニウムジクロリド、あるいはイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドなどが例示され、重合に際し、下記の化1あるいは化2の構造式（式中、Rは炭素数1～3の炭化水素残基、nは1～50の整数。）で表されるアルミノキサンを併用する。

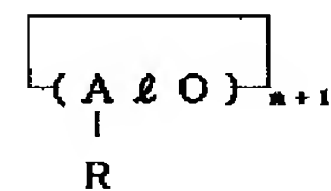
【0009】

【化1】



【0010】

【化2】



アルミノキサンとしては、特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが5以上、好ましくは10以上のものが好ましい。またアルキルアルミニウムとルイス酸、ルイス塩基などを併用することもできる。重合に際してはエチレンとプロピレンの共存下に行われ、好ましくは重合体中のエチレン含量が0.01～50モル%となる様にモノマー組成が制御される。

【0011】 重合条件については特に制限はなく不活性媒体を用いる溶媒重合法、或いは実質的に不活性媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用できる。

【0012】 重合温度としては-100～200℃、重合圧力としては常圧～100 kg/cm²で行うのが一般的である。好ましくは-100～100℃、常圧～50 kg/cm²である。

【0013】 好ましい分子量としては、135℃テトラリン溶液で測定した極限粘度として0.1～3.0程度であるのが一般的である。

【0014】 本発明において重要なのは、共重合体の立体規則性が所望のものであることであり、ポリマー鎖中の6個のモノマー単位を見た時、2個あるいは3個のプ

ロピレンの連続のラセミ分率が少なくとも0.5以上、より好ましくは0.7以上であることである。この立体構造が従来のポリプロピレンと区別するものであり、この構造は、 ^{13}C -NMRによって知ることができる。例えば、浅倉らによって報告された、Polymer, 1988, vol29 2208に詳細が示されている。即ち、*o*-ジクロロベンゼン溶液で測定したテトラメチルシランを基準とした ^{13}C -NMRにおいて約38.8ppmに観測されるプロピレンのラセミダイアッドおよびトリアッドのピークの強度が約37.4~39.5ppmに観測されるエチレン-プロピレンの単位のメチレン基に帰属されるピークの中のプロピレンのダイアッド、トリアッドに帰属されるモノマー単位のヘキサッドの全ピーク強度に対する分率であらわされる。

【0015】本発明の重合体は放射線の照射に対して安定であるがさらにリン系、あるいはアミン系の酸化防止剤を添加することで耐放射線の組成物とすることができ、こうすることで成形時の劣化あるいは滅菌の際の劣化をより有効に避けることが可能である。

【0016】上記酸化防止剤の具体例としてはすでに多くのものが知られているが、具体的にはリン系の酸化防止剤としてトリアルキルホスファイト（イソデシル、トリデシル等）、フェニルジアルキルホスファイト（イソデシル、イソオクチル等）、ジフェニルアルキルホスファイト（イソデシル、イソオクチル、イソデシル等）、トリフェニルホスファイト、置換トリフェニルホスファイト、ホスファラスアシド（1,1-ビフェニル-4,4'-ジイルビステトラキス（2,4-ビス（1,1'-ジメチルエチル）フェニル）エステル、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスフェイト-ジエチルエステル、9,10-ジヒドロ-9-キサ-10-ホスフォペナントレン-10-オキシド、ソジウムビス（4-*t*-ブチルフェニル）ホスフェイト、ソジウム-2,2'-メチレン-ビス（4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル）-ホスフェイト、1,3-ビス（ジフェノキシホスフォニルオキシ）-ベンゼンなどが例示でき、アミン系の酸化防止剤として、アルキル置換ジフェニルアミン、ジアリル-*p*-フェニレンジアミンあるいはその置換体などの-*p*-フェニレンジアミンのN置換体、6-エトキシ2,2'-4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンなどの置換キノリン、2,2',6,6'-テトラアルキルピペリジンなどの置換ピペリジンなどが例示される。

【0017】本発明の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した分子量分布としては比較的狭い方がより放射線の照射で分解を受けにくく、好ましくは重量平均分子量と数平均分子量の比（以下、MW/MNと略記）で1.5~5、より好ましくは1.5~4程度である。このMW/MNの測定は例えば、135℃の1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒として市販のカラムを用いて測定される。

【0018】本発明においては、上記共重合体をベースとし、必要に応じアイソタクチックポリプロピレンを始

めとする他のポリオレフィンと混合して組成物とすることも可能であり、目安としては上記本発明の共重合体と同量程度のアイソタクチックポリプロピレンあるいは少量の他のオレフィンとの共重合体、エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとの共重合体などを混合して利用することができる。

【0019】この組成物の利用方法については特に制限はなく通常の方法で成形して利用される。

【0020】

10 【実施例】以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

【0021】実施例1

常法にしたがって合成したイソプロピルシクロペンタジエニル-1-フルオレンをリチウム化し、四塩化ジルコニウムと反応し再結晶することで得たイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド0.2gと東ソー・アクゾ（株）製メチルアルミノキサン（重合度16.1）30gを用い、内容積200リッターのオートクレーブでプロピレンを導入して20℃で重合圧力3kg/cm²-Gとし、エチレンを150g/hrで導入しながら20℃で重合圧力が3kg/cm²-Gとなるようにプロピレンを追加しながら2時間重合し、ついでメタノールとアセト酢酸メチルで脱灰処理し塩酸水溶液で洗浄し、ついで濾過して6.1kgの共重合体を得た。

20 【0022】このポリプロピレンは ^{13}C -NMRによればエチレンを3.1モル%含有しており約38.8ppmに観測されるラセミダイアッドおよびトリアッド分率は0.9であった。また、135℃テトラリン溶液で測定した極限粘度（以下、 η と略記する）は1.30であり、1,2,4-トリクロロベンゼンで測定したMW/MNは2.2であった。

30 【0023】このポリプロピレンに30℃で γ 線を5Mrad/hrで3Mrad照射したところ、 η は1.28であり分子量の低下は殆どなかった。このパウダーを用い200℃で厚さ2mmのシートとし、同様に γ 線を3Mrad照射し前後の以下の物性を測定した。

曲げ剛性度: kg/cm² ASTM D-747(23℃)

引張降伏強さ: kg/cm² ASTM D-638(23℃)

破断時伸び: % ASTM D-638(23℃)

40 アイゾット（ノッチ付）衝撃強度: kg·cm/cm ASTM D-638(23℃、-10℃) 照射前の曲げ剛性度、引張降伏強さ、破断時伸び、アイゾット衝撃強度（23℃、-10℃）はそれぞれ5500、230、720、20、3.6であり、照射後はそれぞれ5600、235、710、22、3.6であり変化はなかった。

【0024】比較例1

エチレン含量が4.2wt%、 ^{13}C -NMRによる38.8ppmに観測されるラセミダイアッドおよびトリアッド分率は0.05であり、 η は1.50、MW/MNが5.8である市場で入手したアイソタクチックプロピレン-エチレン共重合体を用いた他は実施例1と同様にした。安定剤を加えなかった時

5

の照射後の η は1.18であり、物性は、照射前で、曲げ剛性度、引張降伏強さ、破断時伸び、アイゾット衝撃強度(23℃、-10℃)は、それぞれ5800、250、570、3.5、1.5であり、照射後はそれぞれ5700、240、110、2.8、1.0であった。

【0025】また安定剤としてポリプロピレンにトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイトを0.1wt%、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキ

6

シ-2,2',6,6'-テトラメチルピペリジン重縮合物0.01wt%を用いても照射後はそれぞれ5700、245、180、2.9、1.2であった。

【0026】

【発明の効果】本発明の共重合体、および組成物は耐放射線に優れ、しかも極めて物性バランスに優れており、工業的に極めて価値がある。